



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 199 46 048 A1** 2004.03.18

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **199 46 048.5**  
(22) Anmeldetag: **25.09.1999**  
(43) Offenlegungstag: **18.03.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08G 83/00**  
**C08G 85/00, C08L 99/00, C09J 199/00,**  
**C09D 199/00, D01F 6/96**

(71) Anmelder:  
**BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE**  
  
(74) Vertreter:  
**Dres. Fitzner, Münch & Kluin, 40878 Ratingen**

(72) Erfinder:  
**Weiguny, Sabine, Dr., 67251 Freinsheim, DE;**  
**Röckrath, Ulricke, Dr., 48308 Senden, DE;**  
**Baumgart, Hubert, Dr., 48163 Münster, DE;**  
**Henkelmann, Jochem, Dr., 68165 Mannheim, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Carbamatgruppen enthaltende Harze, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Seitenständige und/oder endständige Carbamatgruppen enthaltende Harze, herstellbar, indem man ein mindestens eine Hydroxylgruppe enthaltendes Harz mit Phosgen zu einem mindestens eine Chlorformiatgruppe enthaltenden Harz umsetzt, wonach man dieses Harz mit Ammoniak, primären Aminen oder sekundären Aminen umsetzt; sowie ihre Verwendung für die Herstellung von Formmassen, Klebstoffen und Beschichtungstoffen, insbesondere Lacken.

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Oligomere und Polymere, die seitenständige und/oder endständige Carbamatgruppen enthalten. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Oligomeren und Polymeren zur Herstellung von Formmassen, Klebstoffen und Beschichtungsmitteln, insbesondere Lacken, sowie deren Folgeprodukte, d.h. die Formteile, Folien, Fasern, Klebschichten und Beschichtungen, insbesondere Lackierungen.

## Stand der Technik

[0002] Aus den Patentschriften US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071 oder EP-A-0 594 142 sind Beschichtungsmittel bekannt, welche mindestens ein Oligomer und/oder Polymer (nachstehend zusammenfassend „Harz“ genannt) mit mindestens einer seitenständigen und/oder endständigen Carbamatgruppe der Formel:  $-O-(CO)-NH_2$  und mindestens einem Vernetzungsmittel, enthaltend mindestens 2 funktionelle Gruppen, welche mit der Carbamatgruppe Vernetzungsreaktionen eingehen, enthalten. Diese bekannten Beschichtungsmittel liefern Klarlacke, welche eine außerordentlich hohe Kratzfestigkeit und Etchbeständigkeit aufweisen. Als Vernetzungsmittel werden vor allem hochveretherte Melaminformaldehydharze angewandt. Die Vernetzung selbst ist säurekatalysiert, wobei als Katalysatoren bevorzugt starke Protonensäuren, insbesondere Sulfonsäuren, welche i. d. R. mit Aminen blockiert sind, verwendet werden.

[0003] Die Einführung der seitenständigen und/oder endständigen Carbamatgruppen kann durch den Einbau von Monomeren, welche diese Gruppen enthalten, erfolgen. Beispiele geeigneter Monomere dieser Art sind ethylenisch ungesättigte Monomere, welche eine Carbamatgruppe enthalten.

[0004] Beispiele geeigneter ethylenisch ungesättigter Monomere, welche Carbamatgruppen enthalten, werden in den Patentschriften US-A-3,479,328, US-A-3,674,838, US-A-4,126,747, US-A-4,279,833 oder US-A-4,340,497 beschrieben.

[0005] Die Einführung der Carbamatgruppe kann aber auch durch polymeranaloge Reaktionen, in Harze eingeführt werden. Beispiele geeigneter Methoden dieser Art sind aus den Patentschriften US-A-4,758,632, US-A-4,301,257 oder US-A-2,979,514 bekannt. Beispiele für solche polymeranaloge Reaktionen sind die Umsetzung von Hydroxylgruppen enthaltenden Harzen mit Harnstoff oder mit Aryl- oder Alkylurethanen wie Phenylurethan, Methylurethan oder Butylurethan oder die Umsetzung von cyclische Carbonatgruppen enthaltenden Harzen mit Ammoniak und Aminen.

[0006] Diese bekannten Herstellverfahren weisen Nachteile auf wie beispielsweise die vergleichsweise aufwendige Synthese von Ausgangsverbindungen wie Carbamatgruppen enthaltenden Monomeren oder Aryl- oder Alkylurethanen, oder aber die erforderlichen Reaktionstemperaturen sind u. U. zu hoch wie etwa bei der Umsetzung Hydroxylgruppen enthaltender Harze mit Harnstoff so daß eine Verfärbung oder gar eine Schädigung der Produkte eintritt. Häufig müssen für die polymeranalogen Umsetzungen auch Katalysatoren verwendet werden, die im Produkt zurückbleiben und dessen anwendungstechnische Eigenschaften beeinträchtigen. So besteht die Gefahr, daß Beschichtungsmittel, die auf der Basis von Katalysatorreste enthaltenden Harzen hergestellt worden sind, Beschichtungen liefern, die eine verringerte Bewitterungsbeständigkeit und Schweißwasserbeständigkeit aufweisen.

[0007] Gerade wegen der hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften der seitenständigen und/oder endständigen Carbamatgruppen enthaltenden Harze und der hiermit hergestellten Beschichtungsmittel, Formmassen und Klebstoffe besteht aber ein dringender Bedarf nach einem neuen Herstellverfahren, das in einfacher Weise neue seitenständige und/oder endständige Carbamatgruppen enthaltende Harze liefert, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen. Dabei soll das Verfahren bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen durchführbar sein und hierbei ohne Katalysatoren auskommen, so daß in den neuen seitenständigen und/oder endständigen Carbamatgruppen enthaltenden Harzen keine Katalysatorreste, die das anwendungstechnische Eigenschaftsprofil der Harze negativ beeinflussen könnten, mehr vorhanden sind.

[0008] Demgemäß wurde das neue seitenständige und/oder endständige Carbamatgruppen enthaltende Harz gefunden, das herstellbar ist, indem man ein mindestens eine Hydroxylgruppe enthaltendes Harz mit Phosgen zu einem mindestens eine Chlorformiatgruppe enthaltenden Harz umsetzt, wonach man dieses Harz mit Ammoniak, primären Aminen oder sekundären Aminen umsetzt.

[0009] Im folgenden wird das neue seitenständige und/oder endständige Carbamatgruppe enthaltende Harz der Kürzer halber als „erfindungsgemäßes Harz“ bezeichnet.

[0010] Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Harzes durch

- (I) polymeranaloge Umsetzung Hydroxylgruppen enthaltender Harze mit Phosgen, wodurch Chlorformiatgruppen enthaltende Harze resultieren, und
- (II) polymeranaloge Umsetzung der Chlorformiatgruppen enthaltenden Harze mit Ammoniak und/oder pri-

mären und/oder sekundären Aminen

gefunden, das im folgenden als „erfindungsgemäßes Verfahren“ bezeichnet wird.

[0011] Außerdem wurden die neuen Formmassen, Klebstoffe und Beschichtungsstoffe gefunden, die mindestens ein erfindungsgemäßes Oligomer und/oder Polymer enthalten. Im folgenden werden diese neuen Formmassen, Klebstoffe und Beschichtungsstoffe als „erfindungsgemäße Formmassen, Klebstoffe und Beschichtungsstoffe“ bezeichnet.

[0012] Des weiteren wurden neue Formteile, Folien und Fasern gefunden, die aus den erfindungsgemäßen Formmassen herstellbar sind. Im folgenden werden sie als „erfindungsgemäße Formteile, Folien und Fasern“ bezeichnet.

[0013] Ferner wurde neue Klebschichten gefunden, die aus den erfindungsgemäßen Klebstoffen herstellbar sind und im folgenden als „erfindungsgemäße Klebschichten“ bezeichnet werden.

[0014] Nicht zuletzt wurden neue Beschichtungen gefunden, die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen herstellbar sind und im folgenden als „erfindungsgemäße Beschichtungen“ bezeichnet werden.

[0015] Darüber hinaus wurden neue Substrate gefunden, die mindestens eine erfindungsgemäße Klebschicht und/oder mindestens eine erfindungsgemäße Beschichtung aufweisen und im folgenden als „erfindungsgemäße Substrate“ bezeichnet werden.

[0016] Erfindungsgemäß werden für die Herstellung der erfindungsgemäßen Harze Hydroxylgruppen enthaltende Harze verwendet.

[0017] Beispiele geeigneter Hydroxylgruppen enthaltender Harze sind statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, oder Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze« verwiesen.

[0018] Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate sind Poly(meth)acrylate und partiell verseifte Polyvinylester.

[0019] Beispiele gut geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide.

[0020] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Hydroxylgruppen enthaltenden Harze sind Oligomere und Polymere. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Oligomeren Harze verstanden, die mindestens 2 bis 15 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Polymeren Harze verstanden, die mindestens 10 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Oligomere«, Seite 425, verwiesen.

[0021] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Hydroxylgruppen enthaltenden Harze enthalten primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen. Es ist ein ganz wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Harze, daß beide Arten von Hydroxylgruppen verwendet werden können. Dies ermöglicht es, die Reaktivität der erfindungsgemäßen Harze über sterische Effekte gezielt zu steuern.

[0022] Die OH-Zahl der erfindungsgemäß zu verwendenden Hydroxylgruppen enthaltenden Harze kann sehr breit variieren und richtet sich in erster Linie nach dem Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Harze. Werden diese beispielsweise als Bindemittel in den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen und Klebstoffen verwendet, empfiehlt es sich aus Gründen einer hohen Vernetzungsdichte in den erfindungsgemäßen Beschichtungen und Klebschichten Harze mit hoher OH-Zahl zu verwenden. Somit kann der Fachmann die für den jeweils vorgesehenen Verwendungszweck geeignete OH-Zahl anhand seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme orientierender Versuche zu ermitteln. Vorzugsweise liegt die OH-Zahl bei 10 bis 500, bevorzugt 20 bis 400 und insbesondere 30 bis 350 mg KOH/g.

[0023] Von den vorstehend beschriebenen Hydroxylgruppen enthaltenden Harze werden die Poly(meth)acrylate, die Polyester und die Polyurethane bevorzugt verwendet. Besondere Vorteile resultieren aus der Verwendung der Poly(meth)acrylate (nachstehend zusammenfassend als „Polyacrylatharze“ bezeichnet), weswegen sie besonders bevorzugt für die Herstellung der erfindungsgemäßen Harze verwendet werden.

[0024] Ganz besonders gut geeignete Polyacrylatharze werden erhalten durch die Copolymerisation der nachstehend beschriebenen olefinisch ungesättigter Monomere (a), von denen mindestens eines mindestens eine Hydroxylgruppe enthält und im wesentlichen säuregruppenfrei ist.

[0025] Beispiele geeigneter hydroxylgruppenhaltiger Monomere (a1) sind Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure einer anderen  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, welche sich von einem Alkylenglykol ableiten, der mit der Säure verestert ist, oder durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Ethacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydro-

xypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat oder -crotonat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat oder -monocrotonat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallether. Diese höherfunktionellen Monomeren (a1) werden im allgemeinen nur in untergeordneten Mengen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen. So kann der Anteil an Trimethylolpropanmonoallylether 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren (a1) bis (a6) betragen. Daneben ist es aber auch möglich, 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren (a), Trimethylolpropanmonoallylether zum fertigen Polyacrylatharz zuzusetzen. Die olefinisch ungesättigten Polyole (a1) können zwar als die alleinigen Monomeren (a1) verwendet werden, erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil sie in Kombination mit weiteren Monomeren (a1) einzusetzen. Ferner können die Monomeren (a1) als die alleinigen Monomeren (a) eingesetzt werden. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, sie in Kombination mit weiteren Monomeren (a) zu verwenden.

[0026] Beispiele geeigneter weiterer Monomere (a) sind:

#### Monomere (a2)

[0027] (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht  $M_n$  von vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat; enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a2) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen.

#### Monomere (a3)

[0028] Mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine Carboxylgruppe, pro Molekül tragende ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren. Als Komponente (a3) werden besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül verwendet werden. Beispiele für solche Säuren sind Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Weiterhin können ethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teilester, als Komponente (a3) verwendet werden. Als Monomere (a3) kommen desweiteren Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester in Betracht.

#### Monomere (a4)

[0029] Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfraktionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentriester, Propylentetramer und Diisobutylene. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden – wegen der guten Verfügbarkeit – Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.

## Monomere (a5)

[0030] Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in  $\alpha$ -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären  $\alpha$ -Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (a5) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versatic®-Säure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen Cardura® E10 im Handel erhältlich. Ergänzend wird auf Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 605 und 606, verwiesen.

## Monomere (a6)

[0031] slm wesentlichen säuregruppenfreie ethylenisch ungesättigte Monomere wie

- Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbounen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien;
- (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl-, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl- und/oder N,N-Cyclohexylmethyl-(meth)acrylsäureamid;
- Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure;
- vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol,  $\alpha$ -Alkylstyrole, insbesondere  $\alpha$ -Methylstyrol, Arylstyrole, insbesondere Diphenylethylen, und/oder Vinyltoluol;
- Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;
- Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat, Vinylester der Versatic®-Säuren, die unter dem Markennamen VeoVa® von der Firma Deutsche Shell Chemie vertrieben werden (ergänzend wird auf Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598 sowie Seiten 605 und 606, verwiesen) und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und/oder
- Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind, oder Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure.

[0032] Erfindungsgemäß ist es von ganz besonderem Vorteil, die Monomeren (a) derart auszuwählen, daß hydroxylgruppenhaltige Polyacrylatharze resultieren, die vorzugsweise eine OH-Zahl von 100 bis 250, bevorzugt 130 bis 210, vorzugsweise Säurezahlen von 0 bis 80, bevorzugt 0 bis 50, ganz besonders bevorzugt 0 bis 15, vorzugsweise Glasübergangstemperaturen  $T_g$  von  $-20$  bis  $+80^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $-20$  bis  $+40^\circ\text{C}$ , und vorzugsweise zahlenmittlere Molekulargewichte von 1.500 bis 30.000, bevorzugt 1.500 bis 15.000, ganz besonders bevorzugt 1.500 bis 5.000 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als internem Standard) aufweisen.

[0033] Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Polyacrylatharze wird durch Art und Menge der eingesetzten Monomere (a1) und gegebenenfalls (a2), (a3), (a4), (a5) und/oder (a6) bestimmt. Die Auswahl der Monomeren kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der folgenden Formel von Fox, mit der die Glasübergangstemperaturen  $T_g$  von (Co)Polymerisaten, insbesondere Polyacrylatharzen, näherungsweise berechnet werden können, vorgenommen werden:

$$n = x$$

$$1/T_g = \sum \frac{W_n}{T_{g_n}}; \quad \sum W_n = 1$$

$$n = 1$$

$T_g$  = Glasübergangstemperatur des Polyacrylatharzes

$W_n$  = Gewichtsanteil des n-ten Monomers

$T_{g_n}$  = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer

$x$  = Anzahl der verschiedenen Monomeren

[0034] Methodisch gesehen weist die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Hydroxylgruppen enthaltenden Polyacrylatharze keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der radikalischen Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators.

[0035] Beispiele geeigneter Polymerisationsinitiatoren sind freie Radikale bildende Initiatoren, wie z.B. tert.-Butylperoxyethylhexanoat, Benzoylperoxid, Di-tert.-Amylperoxid, Azobisisobutyronitril und tert.-Butylperbenzoat genannt. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt.

[0036] Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 80 bis 200°C, vorzugsweise 110 bis 180 °C, durchgeführt.

[0037] Bevorzugt werden als Lösemittel organische Lösemittel verwendet, die gegenüber Phosgen inert sind, insbesondere Gemische aromatischer Kohlenwasserstoffe.

[0038] Das Polyacrylatharze kann nach einem Zweistufenverfahren oder einem Einstufenverfahren hergestellt werden.

[0039] Bei dem Zweistufenverfahren wird

[0040] 1. ein Gemisch aus den Monomeren (a1) sowie gegebenenfalls (a2), (a4), (a5) und/oder (a6) oder ein Gemisch aus Teilen der Monomeren (a1) sowie gegebenenfalls (a2), (a4), (a5) und/oder (a6) in einem organischen Lösemittel polymerisiert wird und

[0041] 2. nachdem mindestens 60 Gew.-% des aus (a1) sowie gegebenenfalls (a2), (a4) (a5) und/oder (a6) bestehenden Gemisches zugegeben worden sind, wird oder werden das Monomer (a3) und der gegebenenfalls vorhandene Rest der Monomeren (a1) sowie gegebenenfalls (a2), (a4), (a5) und/oder (a6) zugegeben und weiter polymerisiert.

[0042] Daneben ist es aber auch möglich, die Monomeren (a4) und/oder (a5) zusammen mit zumindest einem Teil des Lösemittels vorzulegen und die restlichen Monomeren zuzudosieren. Außerdem können auch die Monomeren (a4) und/oder (a5) nur teilweise zusammen mit zumindest einem Teil des Lösemittels in die Vorlage gegeben werden und der Rest dieser Monomeren, wie oben beschrieben, zugegeben werden. Bevorzugt werden beispielsweise mindestens 20 Gew.-% des Lösemittels und ca. 10 Gew.-% der Monomeren (a4) und (a5) sowie gegebenenfalls Teile der Monomeren (a1) und (a6) vorgelegt.

[0043] Es ist bevorzugt, daß mit dem Initiatorzulauf einige Zeit, im allgemeinen ca. 1 bis 15 Minuten, vor dem Zulauf der Monomeren begonnen wird. Ferner ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren begonnen und etwa eine halbe Stunde, nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist, beendet wird. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1,5 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. „Im wesentlichen vollständig umgesetzt“ soll bedeuten, daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist, daß ein geringer Restmonomergehalt von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

[0044] Bevorzugt werden die Monomeren zur Herstellung der Polyacrylatharze bei einem nicht allzu hohen Polymerisationsfestkörper, bevorzugt bei einem Polymerisationsfestkörper von 80 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, polymerisiert und anschließend für die Umsetzung mit Phosgen mit organischen Lösemitteln, die gegenüber Phosgen inert sind, verdünnt, um sie gut rührbar zu machen.

[0045] Auch apparativ weist die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyacrylatharze keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der auf dem Kunststoffgebiet üblichen und bekannten Methoden der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Copolymerisation unter Normaldruck oder Überdruck in Rührkesseln, Autoklaven, Rohrreaktoren oder Taylorreaktoren.

[0046] Beispiele geeigneter Copolymerisationsverfahren werden in den Patentschriften DE-A-197 09 465, DE-C-197 09 476, DE-A-28 48 906, DE-A-195 24 182, EP-A-O 554 783, WO 95/27742 oder WO 82/02387 beschrieben.

[0047] Die vorstehend beschriebenen Hydroxylgruppen enthaltenden Harze, insbesondere die Polyacrylatharze, werden erfindungsgemäß in Lösung mit Phosgen zu den mindestens eine Chlorformiatgruppe enthaltenden Harzen umgesetzt.

[0048] Methodisch gesehen weist die Herstellung der Chlorformiatgruppen enthaltenden Harze keine Besonderheiten auf sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Phosgenchemie, wobei die entsprechenden geeigneten Anlagen verwendet und die für die Handhabung von Phosgen üblichen Sicherheitsmaßnahmen getroffen werden.

[0049] Vorteilhafterweise wird die Umsetzung mit Phosgen je nach Reaktivität der Hydroxylgruppen enthal-

tenden Harze und/oder der Rührbarkeit der betreffenden Lösung des Harzes bei Temperaturen von -10 bis 100, bevorzugt 0 bis 50 und insbesondere 10 bis 40°C durchgeführt.

[0050] Zwar können die Chlorformiatgruppen enthaltenden Harze als solche isoliert werden, was für spezielle Fälle durchaus von Vorteil sein kann, im allgemeinen empfiehlt es sich aber die Harze in der Lösung, in der sie angefallen sind, mit Ammoniak und/oder primären und/oder sekundären Aminen umzusetzen.

[0051] Beispiele geeigneter primärer und sekundärer Amine sind solche der allgemeinen Formel I

NHRR<sup>1</sup>

(I),

worin die Variable R für ein Wasserstoffatom oder für einbindigen organischen Rest steht, der sich von den folgenden Verbindungen ableitet:

(i) Substituierte und unsubstituierte, kein oder mindestens ein Heteroatom in der Kette und/oder im Ring enthaltende, lineare oder verzweigte Alkane, Alkene, Cycloalkane, Cycloalkene, Alkylcycloalkane, Alkylcycloalkene, Alkenylcycloalkane oder Alkenylcycloalkene;

(ii) substituierte und unsubstituierte Aromaten oder Heteroaromaten; sowie

(iii) Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkylcycloalkyl-, Alkylcycloalkenyl-, Alkenylcycloalkyl- oder Alkenylcycloalkenyl-substituierte Aromaten oder Heteroaromaten, deren Substituenten substituiert oder unsubstituiert sind und kein oder mindestens ein Heteroatom in ihrer Kette und/oder ihrem Ring enthalten;

und worin die Variable R<sup>1</sup> die vorstehend angegebene Bedeutung hat, ausgenommen ein Wasserstoffatom; oder worin die Reste R, ausgenommen ein Wasserstoffatom, und R<sup>1</sup> cyclisch miteinander verknüpft sind.

[0052] Beispiele geeigneter Heteroatome sind Sauerstoff-, Stickstoff-, Bor-, Silizium-, Schwefel- oder Phosphoratome.

[0053] Beispiele geeigneter Substituenten, für die vorstehend genannten Reste R<sup>1</sup> sind Halogenatome, insbesondere Fluor- und Chloratome, Nitrogruppen oder Nitrgruppen.

[0054] Beispiele geeigneter Aromaten sind Benzol und Naphthalin.

[0055] Beispiele geeigneter Heteroaromaten sind Thiophen, Pyridin oder Triazin.

[0056] Beispiele geeigneter Alkane sind solche mit 1 bis 20 C-Atomen im Molekül wie Methan, Ethan, Propan, Butan, Isobutan, Pentan, Neopentan, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Nonan, Dodecan, Hexadecan oder Eicosan.

[0057] Beispiele geeigneter Alkene sind Ethylen und Propylen.

[0058] Beispiele geeigneter Cycloalkane sind Cyclopentan und Cyclohexan.

[0059] Beispiele geeigneter Cycloalkene sind Cyclopenten und Cyclohexen.

[0060] Beispiele geeigneter Alkylcycloalkane sind Methylcyclopentan und Methylcyclohexan.

[0061] Beispiele geeigneter Alkylcycloalkene sind Methylcyclopenten und Methylcyclohexen.

[0062] Beispiele geeigneter Alkenylcycloalkane sind Allyl- und Vinylcyclopentan und Alkyl- und Vinylcyclohexan.

[0063] Beispiele geeigneter Alkenylcycloalkene sind Vinylcyclopenten und Vinylcyclohexen.

[0064] Beispiele geeigneter Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkylcycloalkyl-, Alkylcycloalkenyl-, Alkenylcycloalkyl- oder Alkenylcycloalkenylsubstituenten sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Vinyl, Alkyl, Cyclohexyl, Cyclohexenyl, 4-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexenyl, 3-Allylcyclohexenyl oder 4-Vinylcyclohexenyl.

[0065] Vorzugsweise leiten sich die Reste R<sup>1</sup> von organischen Verbindungen ab, die als solche unsubstituiert sind oder deren Substituenten unsubstituiert sind.

[0066] Vorteilhafterweise enthalten diese Verbindungen auch keine Heteroatome in ihren Ketten und/oder in ihren Ringen und/oder in den Ketten und/oder den Ringen ihrer Substituenten.

[0067] Besondere Vorteile resultieren, wenn sich die Reste R und R<sup>1</sup> von linearen Alkanen ableiten, welche die vorstehend genannten vorteilhaften Bedingungen erfüllen. Weitere Vorteile resultieren, wenn sie sich von Methan, Ethan, Propan, Butan, Pentan oder Hexan ableiten.

[0068] Beispiele gut geeigneter primärer Amine I sind Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Isobutylamin, Hexylamin, Cyclohexylamin, Allylamin, Cyclohexenylamin, Anilin, Cyclohexylmethylamin, (2-Cyclohexyl)ethylamin oder Benzylamin.

[0069] Durch die Umsetzung mit diesen primären Aminen I resultieren erfindungsgemäße Harze mit seitenständigen und/oder endständigen sekundären Carbamatgruppen.

[0070] Beispiele gut geeigneter sekundärer Amine I sind Dimethylamin, Diethylamin, Methylethylamin, Dicyclohexylamin, Methylcyclohexylamin, Dibenzylamin, Methylbenzylamin oder Diphenylamin.

[0071] Beispiele gut geeigneter cyclischer Amine I sind Imidazol, Thiazin, Morpholin oder Piperidin.

[0072] Durch die Umsetzung mit diesen sekundären Aminen I resultieren erfindungsgemäße Harze mit seitenständigen und/oder endständigen tertiären Carbamatgruppen.

[0073] Da erfindungsgemäße Harze, die seitenständige und/oder endständige primäre Carbamatgruppen

enthalten, ganz besonders vorteilhaft sind, wird Ammoniak erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

[0074] Methodisch gesehen weist die Umsetzung von Ammoniak und/oder von Aminen I mit den Chlorformiatgruppen enthaltenden Harzen keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der organischen Chemie und der Polymerenchemie. Die hierfür verwendeten Vorrichtungen und Verfahren richten sich vor allem danach ob feste, flüssige oder gasförmige Amine I oder ob gasförmiges oder gelöstes Ammoniak eingesetzt wird oder werden. Der Fachmann kann daher in einfacher Weise die geeigneten Verfahren und Vorrichtungen aufgrund seines Fachwissens auswählen.

[0075] Die bei der Umsetzung der Chlorformiatgruppen mit Ammoniak oder den Aminen I anfallenden Ammoniumchloride werden in üblicher und bekannter Weise aus der das erfindungsgemäße Harze enthaltenden Reaktionsmischung abgetrennt. Beispiele geeigneter Methoden sind die Filtration oder die Extraktion, wobei diese Methoden in geeigneter Weise miteinander kombiniert werden können.

[0076] Je nach Verwendungszweck können die erfindungsgemäßen Harze vor ihrer Verwendung isoliert werden, oder aber es können die Lösungen, in denen sie anfallen direkt verwendet werden. Welcher Variante der Vorzug gegeben wird richtet sich vor allem nach dem Verwendungszweck. So wird man für die Verwendung in Formmassen oder Klebstoffen die erfindungsgemäßen Harze vorzugsweise in Substanz isolieren, wogegen man sie für die Verwendung in Beschichtungsstoffen vorzugsweise in Lösung anwenden wird.

[0077] Die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Harze eignen sich hervorragend für die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen, Klebstoffen und Beschichtungsstoffen, insbesondere Lacken.

[0078] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen können erfindungsgemäße flüssige und/oder feste erfindungsgemäße Harze verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise in der Gegenwart von geeigneten Vernetzungsmitteln, beispielsweise die nachstehend beschriebenen Vernetzungsmittel, durch Erhitzen zu duroplastischen erfindungsgemäßen Formteilen, Folien und Fasern verarbeitet werden können. Indes werden vorteilhafterweise feste erfindungsgemäße Harze verwendet, die thermoplastische Eigenschaften haben, so daß sie in üblicher und bekannter Weise beispielsweise durch Extrusion, gefolgt von Spritzgießen, Folienblasen oder dem Ziehen von Fasern zur thermoplastischen erfindungsgemäßen Formteilen, Folien und Fasern verarbeitet werden können.

[0079] Die erfindungsgemäßen thermoplastischen und duroplastischen Formmassen können des weiteren übliche und bekannte Kunststoffadditive in wirksamen Mengen enthalten.

[0080] Die erfindungsgemäßen Formteile, Folien und Fasern lassen sich in hervorragender Weise mit den erfindungsgemäßen Klebstoffen verkleben und/oder mit den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen beschichten bzw. lackieren.

[0081] Für die Herstellung von erfindungsgemäßen Klebstoffen, die als Kontaktkleber dienen, werden vorzugsweise erfindungsgemäße Harze verwendet, die keine der nachstehend beschriebenen Vernetzungsmittel enthalten sowie vorteilhafterweise thermoplastische Eigenschaften haben.

[0082] Für die Herstellung von erfindungsgemäßen Klebstoffen, die als Reaktivkleber dienen, werden die flüssigen oder festen erfindungsgemäßen Harze vorzugsweise mit geeigneten Vernetzungsmitteln, beispielsweise die nachstehend beschriebenen Vernetzungsmittel, vermischt, so daß sie thermisch gehärtet werden können. Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Klebstoffe die nachstehend bei den Beschichtungsstoffen beschriebenen Additive enthalten, sofern diese für die Verwendung in Klebstoffen in Betracht kommen.

[0083] Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Klebstoffe lassen sich die nachstehend beschriebenen Substrate, insbesondere die erfindungsgemäßen Formteile, Folien und Fasern, in hervorragender Weise verkleben.

[0084] Ganz besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Harze für die Herstellung; von Beschichtungsstoffen, insbesondere von Lacken, verwendet.

[0085] Enthalten hierbei die erfindungsgemäßen Harze noch funktionelle Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, die mit den Carbamatgruppen bei höheren Temperaturen, insbesondere 50 bis 250°C reagieren, sind die erfindungsgemäßen Harze als solche bzw. die hiermit hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe selbstvernetzend. Enthalten die erfindungsgemäßen Harze keine solche funktionellen Gruppen, werden sie üblicherweise mit Hilfe von Vernetzungsmitteln vernetzt. Ergänzend wird hierzu auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 bis 276, verwiesen.

[0086] Fremdvernetzende erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe weisen hinsichtlich der Handhabbarkeit und der zahlreichen Möglichkeiten der Variation ihres Eigenschaftsprofils besondere Vorteile auf und werden daher erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

[0087] Sowohl die selbstvernetzenden als auch die fremdvernetzenden erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können als flüssige Lacke (100% Systeme), Pulverlacke, wässrige Pulverslurry-Lacke oder als Lösung oder Dispersion in organischen Lösemitteln und/oder in Wasser vorliegen.

[0088] Als Vernetzungsmittel zur Verwendung in den fremdvernetzenden erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen kommen grundsätzlich alle Vernetzungsmittel in Betracht, die mindestens zwei mit Carbamatgruppen reagierende komplementäre funktionelle Gruppen enthalten. Beispiele geeigneter komplementärer funktioneller Gruppen sind Thio-, Amino-, Hydroxyl- und/oder Methylol- und/oder Methylolethergruppen. Von

diesen sind die Methylol- und Methylolethergruppen besonders vorteilhaft und werden daher erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet.

[0089] Insbesondere sind Aminoplastharze, beispielsweise Melaminharze, Guanaminharze oder Harnstoffharze, als Vernetzungsmittel verwendbar. Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, und das Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., oder auf das Buch »Paints, Coatings and Solvents«, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., verwiesen. Des weiteren kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter »Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry« in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

[0090] In den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen kann der Gehalt an erfindungsgemäßigem Harz und Vernetzungsmittel breit variieren. Vorteilhafterweise enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, jeweils bezogen auf ihren jeweiligen Festkörpergehalt, 10 bis 99, bevorzugt 15 bis 98, besonders bevorzugt 20 bis 97, ganz besonders bevorzugt 25 bis 96 und insbesondere 30 bis 95 Gew.-% mindestens eines erfindungsgemäßen Harzes und 1 bis 90, bevorzugt 2 bis 85, besonders bevorzugt 3 bis 80, ganz besonders bevorzugt 4 bis 75 und insbesondere 5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Vernetzungsmittels.

[0091] Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann zur Herstellung dekorativer und/oder schützender Beschichtungen, insbesondere Lackierungen wie transparente Klarlackierungen, Grundierungen, insbesondere Steinschlagschutzgrundierungen und Füller, oder farb- und/oder effektgebende Lackierungen, insbesondere Decklackierungen und Basislackierungen, verwendet werden. Dabei können die Lackierungen ein- oder mehrschichtig sein.

[0092] Zu diesen Verwendungszwecken werden dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff im allgemeinen lackübliche Additive in wirksamen Mengen zugesetzt. Art und Menge der Additive richten sich vor allem nach dem Verwendungszweck des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs. Vorzugsweise sind diese Additive unter den Verarbeitungs- und Applikationsbedingungen des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs nicht flüchtig.

[0093] Wird der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff als Füller, Decklack oder Basislack verwendet, enthält er farb- und/oder effektgebende Pigmente in üblichen und bekannten Mengen. Die Pigmente können aus anorganischen oder organischen Verbindungen bestehen und können effekt- und/oder farbgebend sein. Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente eine universelle Einsatzbreite der Beschichtungsstoffe und ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl von Farbtönen und optischer Effekte.

[0094] Als Effektpigmente können Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, verwiesen.

[0095] Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Thioindigopigmente Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentsvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmenten und Seite 567 »Titandioxid-Pigmenten« verwiesen.

[0096] Desweiteren kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, insbesondere als Füller, organische und anorganische Füllstoffe in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen enthalten. Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Kreide, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

[0097] Diese Additive können auch über Pigmentpasten in die Beschichtungsstoffe eingearbeitet werden, wobei als Reibharze u.a. die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Harze in Betracht kommen.

[0098] Diese Additive entfallen, wenn die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe in ihrem ganz besonders bevorzugten Verwendungszweck als Klarlacke verwendet werden.

[0099] Beispiele geeigneter Additive, welche sowohl in den erfindungsgemäßen Klarlacken, Füllern, Basislacken und Decklacken vorhanden sein können, sind

– übliche und bekannte oligomere und polymere Bindemittel wie thermisch härtbare hydroxylgruppenhaltige

- lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate, Polyester, Alkyde, Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe;
- übliche und bekannte thermisch härtbare Reaktiverdünner wie stellungsisomere Diethyloctandiole oder Hydroxylgruppen enthaltende hypervverzweigte Verbindungen oder Dendrimere;
  - sonstige Vernetzungsmittel wie Anhydridgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, Carbonatgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, blockierte und/oder unblockierte Polyisocyanate, beta-Hydroxyalkylamide sowie Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder von Estern und Teilestern mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten, wie sie der europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460 beschrieben werden;
  - niedrig siedende und/oder hochsiedende organische Lösemittel („hinge Lösemittel“);
  - UV-Absorber;
  - Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxalanilide;
  - Radikalfänger;
  - thermolabile radikalische Initiatoren wie organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxidcarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether;
  - Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat, Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat;
  - Entlüftungsmittel, wie Diazadicycloundecan;
  - Slipadditive;
  - Polymerisationsinhibitoren;
  - Entschäumer;
  - Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;
  - Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polyurethane;
  - Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
  - Verlaufmittel;
  - filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
  - transparente Füllstoffe auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen;
  - Sag control agents wie Harnstoffe, modifizierte Harnstoffe und/oder Kieselsäuren, wie sie beispielsweise in den Literaturstellen EP-A-192 304, DE-A-23 59 923, DE-A-18 05 693, WO 94/22968, DE-C-27 51 761, WO 97/12945 oder "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff, beschrieben werden;
  - rheologiesteuende Additive, wie die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate;
  - Flammenschutzmittel und/oder
  - Mattierungsmittel wie Magnesiumstearat.

[0100] Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

[0101] Diese Additive werden den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen in üblichen und bekannten, wirksame Mengen zugesetzt, welche je nach Additiv bei 0,001 bis 500 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen an erfindungsgemäßigem Harz und Vernetzungsmittel liegen.

[0102] Die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver oder Extruder nach den für die Herstellung der jeweiligen Beschichtungsstoffe geeigneten Verfahren.

[0103] Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff dient der Herstellung der erfindungsgemäßen Lackierungen, insbesondere Mehrschichtlackierungen ML, auf grundierten oder ungrundierten Substraten.

[0104] Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Lackierungen unter Anwendung von Hitze nicht geschädigt werden, in Betracht; das sind z. B. die erfindungsgemäßen Formteile, Folien und Fasern, Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern, Glas und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunde dieser Materialien. Demnach ist die erfindungsgemäße Lackierung auch für Anwendungen außerhalb der Kfz-Lackierung, insbesondere Automobillackierung geeignet. Hierbei kommt sie insbesondere für die Lackierung von Möbeln und die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Imprägnierung oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, in Betracht. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignet sie sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall wie Schrauben und Muttern, Radkappen, Felgen, Emballagen oder elektrotechnische Bauteile wie Motorwicklungen oder Transformatorwicklungen.

[0105] Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht.

[0106] Mit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung können auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert werden. Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es können auch die üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffe zum Einsatz kommen.

[0107] Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

[0108] Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML können in unterschiedlicher Weise hergestellt werden.

[0109] In einer ersten bevorzugten Variante umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Verfahrensschritte:

- (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,
- (II) Härtung der Füllerlackschicht, wodurch die Füllerschicht resultiert,
- (III) Herstellen einer Unidecklackschicht durch Applikation eines Unidecklacks auf die Füllerschicht und
- (IV) Härtung der Unidecklackschicht, wodurch die Unidecklackierung resultiert.

[0110] Eine weitere bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die Verfahrensschritte:

- (I) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Basislacks auf das Substrat,
- (II) Trocknen der Basislackschicht,
- (III) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und
- (IV) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren (Naß-in-naß-Verfahren).

[0111] Eine dritte bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die Verfahrensschritte:

- (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,
- (II) Härtung der Füllerlackschicht, wodurch die Füllerschicht resultiert,
- (III) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Basislacks auf die Füllerschicht,
- (IV) Trocknen der Basislackschicht,
- (V) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und
- (VI) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren (Naß-in-naß-Verfahren).

[0112] Im Rahmen der zweiten und dritten bevorzugten Variante können die Klarlackierungen noch mit einem erfindungsgemäßen Klarlack überschichtet werden. Bei dieser zusätzlichen vorteilhaften Variante werden bei dem Naß-in-naß-Verfahren im allgemeinen übliche und bekannte Klarlacke verwendet. Durch die Überschichtung der hierbei resultierenden üblichen und bekannten Klarlackierungen mit dem erfindungsgemäßen Klarlack wird die Kratzfestigkeit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML signifikant verbessert.

[0113] Welche bevorzugte Variante gewählt wird, richtet sich nach dem Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML. So wird insbesondere die dritte Variante bei der Automobilserienlackierung besonders bevorzugt angewandt.

[0114] Demzufolge können die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML einen unterschiedlichen Aufbau aufweisen.

[0115] In einer ersten bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML liegen

- (1) eine mechanische Energie absorbierende Füllerschicht und
- (2) eine farb- und/oder effektgebende Decklackierung

in der angegebenen Reihenfolge übereinander.

[0116] In einer zweiten bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML liegen

- (1) eine mechanische Energie absorbierende Füllerschicht,
- (2) eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung und
- (3) eine Klarlackierung

in der angegebenen Reihenfolge übereinander.

[0117] In einer dritten bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML liegen

- (1) eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung und
- (2) eine Klarlackierung

in der angegebenen Reihenfolge übereinander. Die dritte bevorzugte Variante wird insbesondere bei der Kunststofflackierung angewandt.

[0118] Darüber hinaus können die Klarlackierungen der vorstehend beschriebenen Mehrschichtlackierungen ML noch zusätzlich mit einer erfindungsgemäßen Klarlackierung beschichtet sein.

[0119] Die Applikation des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende Substrat als solches ruhen, wobei die Applikationseinrichtung oder -anlage bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende Substrat, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weise bewegt wird.

[0120] Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air-Heißspritzen. Die Applikationen kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80°C durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Beschichtungsstoffs und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der Beschichtungsstoff nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

[0121] Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem Beschichtungsstoff selbst, betrieben wird.

[0122] Im allgemeinen werden die Füllersackschicht, Decklackschicht, Basislackschicht und Klarlackschicht in einer Naßschichtdicke appliziert, daß nach ihrer Aushärtung Schichten mit der für ihre Funktionen notwendigen und vorteilhaften Schichtdicken resultieren. Im Falle der Füllerschicht liegt diese Schichtdicke bei 10 bis 150, vorzugsweise 15 bis 120, besonders bevorzugt 20 bis 100 und insbesondere 25 bis 90 µm, im Falle der Decklackierung liegt sie bei 5 bis 90, vorzugsweise 10 bis 80, besonders bevorzugt 15 bis 60 und insbesondere 20 bis 50 µm, im Falle der Basislackierung liegt sie bei 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40, besonders bevorzugt 12 bis 30 und insbesondere 15 bis 25 µm, und im Falle der Klarlackierungen liegt sie bei 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 80, besonders bevorzugt 20 bis 70 und insbesondere 25 bis 60 µm.

[0123] Die Füllersackschicht, Decklackschicht, Basislackschicht und/oder Klarlackschicht wird oder werden thermisch gehärtet, wenn sie aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen hergestellt werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil die Basislackschicht vor der Applikation der Klarlackschicht gar nicht oder nur partiell auszuhärten, um sie anschließend gemeinsam mit der Klarlackschicht auszuhärten (Naß-innaß-Verfahren).

[0124] Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 30 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemitel. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 80°C unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

[0125] Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die thermische Härtung auch stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 100°C, besonders bevorzugt 80 bis 100°C und insbesondere 90 bis 100°C während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 30 min.

Werden Substrate verwendet, welche thermisch stark belastbar sind, kann die thermische Vernetzung auch bei Temperaturen oberhalb 100°C durchgeführt werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich, hierbei Temperaturen von 180°C, vorzugsweise 160°C und insbesondere 140°C nicht zu überschreiten.

[0126] Die erfindungsgemäßen Klarlackierungen weisen ein hervorragendes Eigenschaftsprofil, insbesondere einen hohen Glanz, eine hohe Säurebeständigkeit, eine hohe Chemikalienbeständigkeit, eine hohe Kratzfestigkeit und einen sehr guten Verlauf auf. In ihrer Verwendung als zusätzliche Klarlackierungen haften sie ausgezeichnet auf den darunter befindlichen Klarlackierungen, so daß diese vor der Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe in vielen Fällen nicht mehr angeschliffen werden müssen. Ein weiterer besonderer Vorteil ist, daß sie bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen ein ausgezeichnetes Reflow-Verhalten zeigt.

[0127] Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML weisen ebenfalls ein hervorragendes Eigenschaftsprofil auf das hinsichtlich der Mechanik, Optik, Korrosionsbeständigkeit und Haftung sehr gut ausgewogen ist. So weisen die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML die vom Markt geforderte hohe optische Qualität und Zwischenschichthaftung auf und werfen keine Probleme wie mangelnde Schwitzwasserbeständigkeit der Füllerschichten, Rißbildung (mudcracking) in den Basislackierungen oder Verlaufsstörungen oder Oberflächenstrukturen in den Klarlackierungen auf.

[0128] Insbesondere weist die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung ML ehren hervorragenden Metallic-Effekt, einen hervorragenden D.O.I. (distinctiveness of the reflected Image) und eine hervorragende Oberflächenglätte, auf. Sie ist witterungsstabil, resistent gegenüber Chemikalien und Vogelkot und kratzfest und zeigt ein sehr gutes Reflow-Verhalten.

[0129] Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist die sehr gute Überlackierbarkeit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML auch ohne Anschleifen. Dadurch kann sie leicht mit üblichen und bekannten hochkratzfesten Beschichtungsstoffen auf der Basis organisch modifizierter Keramikmaterialien beschichtet werden.

[0130] Nicht zuletzt erweist es sich aber als ganz besonderer Vorteil, daß mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Verfahren eine Mehrschichtlackierung ML realisiert werden kann, welche ausschließlich auf den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen basiert.

[0131] Demzufolge weisen auch die erfindungsgemäßen Substrate besondere Vorteile wie eine längere Gebrauchsdauer, einen besseren ästhetischen Eindruck beim Betrachter und eine bessere technologische Verarbeitbarkeit auf, was sie wirtschaftlich besonders attraktiv macht.

## Beispiele

### Herstellbeispiel 1

#### Die Herstellung eines Hydroxylgruppen enthaltenden Polyacrylatharzes

[0132] In einem 4 Liter-Reaktor, ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern als Zuläufe für die Monomermischung und die Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler wurde 731 Gewichtsteile einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 bis 172°C eingewogen und auf 140°C aufgeheizt. Hiernach wurden eine Monomermischung aus 183 Gewichtsteilen n-Butylmethacrylat, 458 Gewichtsteilen Ethylhexylmethacrylat, 214 Gewichtsteilen Styrol, 183 Gewichtsteilen Hydroxyethylacrylat, 458 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat und 31 Gewichtsteilen Acrylsäure innerhalb von vier Stunden und eine Initiatorlösung von 153 Gewichtsteilen tert.-Butylperethylhexanoat in 92 Gewichtsteilen des vorstehend beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatorlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Zudosierung des Initiators wurde die Reaktionsmischung weitere zwei Stunden unter Rühren auf 140°C erhitzt und danach abgekühlt. Die resultierende Harzlösung wies einen Feststoffgehalt von 65% auf (Umluftofen; eine Stunde; 130°C).

### Herstellbeispiel 2

#### Die Herstellung eines Chlorformiatgruppen enthaltenden Polyacrylatharzes

[0133] 700 Gewichtsteile der Harzlösung gemäß Herstellbeispiel 1 wurden mit 700 Gewichtsteilen Xylol verdünnt, um sie besser rührfähig zu machen. Die resultierende Mischung wurde in einem geeigneten Reaktor vorgelegt. Anschließend wurden unter Rühren bei Raumtemperatur während einer Stunde 400 Gewichtsteile Phosgen zur Harzlösung zudosiert. Nach 30minütiger Nachreaktionszeit wurde der Grad der Umsetzung IR-spektroskopisch ermittelt. Hierbei waren keine Hydroxylgruppen mehr nachweisbar. Das überschüssige Phosgen wurde unter Vakuum abgetrennt. Anhand der Chlorwertbestimmung wurde ein Umsatz >90% festgestellt.

## Herstellbeispiel 3

## Die Herstellung der erfindungsgemäßen Harzlösung

[0134] 1450 Gewichtsteile der Chlorformiatgruppen enthaltenden Harzlösung gemäß Herstellbeispiel 2 wurden in einem geeigneten Reaktor vorgelegt. Anschließend wurden bei Raumtemperatur 61 Gewichtsteile Ammoniak in die Harzlösung eingeleitet, wobei Ammoniumchlorid ausfiel.

[0135] Die resultierende Harzlösung wurde nacheinander mit 500 Gewichtsteilen Wasser, 400 Gewichtsteilen Ethanol und 500 Gewichtsteilen Pentylacetat versetzt, um das ausgefallenen Ammoniumchlorid zu lösen und eine Phasentrennung hervorzurufen. Die resultierende Mischung wurde während einer Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann zur Phasentrennung stehen gelassen. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die wäßrige Phase abgetrennt, und die organische Phase wurde mit Natriumchlorid getrocknet.

[0136] Die NMR-Analyse ergab, daß die Chlorformiatgruppen zu mehr als 80% zu Carbamatgruppen umgesetzt waren. Die resultierende Lösung des erfindungsgemäßen Polyacrylatharzes wies einen Festkörpergehalt von 68,6 Gew.-% (Umluftofen; eine Stunde; 130°C), eine Viskosität von 8,4 dPas (Original) und eine Viskosität von 5,6 dPas in 65 %iger Anlösung in Solventnaphtha auf.

## Beispiel

## Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Klarlacks und seine anwendungstechnischen Eigenschaften

[0137] Der erfindungsgemäße Klarlack wurde durch Vermischen von 222 Gewichtsteilen der Lösung des erfindungsgemäßen Polyacrylatharzes gemäß Herstellbeispiel 3, 25,7 Gewichtsteilen Resimene®747 (handelsübliches methylverethertes Melaminharz der Firma Monsanto), 5,2 Gewichtsteilen Tinuvin® 384 (handelsüblicher UV-Absorber der Firma Ciba Specialty Chemicals), 2,6 Gewichtsteilen Tinuvin® 123 (handelsübliches HALS-Produkt der Firma Ciba Specialty Chemicals), 6,8 Gewichtsteilen Nacure® 5225 (handelsüblicher Katalysator, aminblockiertes Sulfonesäurederivat der Firma King), 6,0 Gewichtsteilen einer 5 %igen Lösung eines handelsüblichen Polydimethylsiloxanverlaufmittels in Xylol, 0,8 Gewichtsteilen Byk® 306 (handelsübliches Additiv der Firma Byk), 37 Gewichtsteilen Ethylhexanol, 20 Gewichtsteilen n-Butanol, 7 Gewichtsteilen Pinienöl (85 %ig) und 30 Gewichtsteilen Butyldiglykol hergestellt. Er wies bei einer Viskosität von 24 Sekunden im Auslaufhecher nach DIN4 einen Festkörpergehalt von 74% auf (Umluftofen; eine Stunde; 130°C).

[0138] Zur Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Klarlacks wurden Prüftafeln wie folgt hergestellt: Auf mit einem handelsüblichen Elektrotacklack kathodisch beschichteten Stahltafeln (Elektrotacklackierung mit einer Schichtdicke von 18 – 22 µm) wurde mit einer Becherpistole zunächst ein handelsüblicher Füller von BASF Coatings AG appliziert und eingebrannt. Es resultierte eine Füllerschicht mit einer Schichtdicke von 35 bis 40 µm. Anschließend wurde auf den Füller in gleicher Weise ein handelsüblicher schwarzer Unibasislack der Firma BASF Coatings AG appliziert und während 10 min bei 80°C vorgetrocknet. Nach dem Kühlen der Tafeln wurde eine Schicht des erfindungsgemäßen Klarlacks mit einer pneumatischen Spritzpistole aufgetragen und während 10 min bei 50°C vorgetrocknet und anschließend während 25 min bei 130°C Objekttemperatur zusammen mit dem Basislack vernetzt. Es resultierten eine Basislackschicht einer Stärke von 15 µm und eine Klarlackschicht einer Stärke von 40 µm. Der schwarze Unibasislack wurde gewählt, weil man an den entsprechenden Prüftafeln die Bildung von Kratzern am besten beobachten konnte.

[0139] Die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung ML wies einen hervorragenden optischen Gesamteindruck auf. Der nach DIN 67530 mit einem Reflektometer der Firma BYK reflektometrisch unter einem Winkel von 20° gemessene Glanz lag bei 93,3.

[0140] Die Kratzfestigkeit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML wurde mit Hilfe des Bürstentests bestimmt.

[0141] Für diesen Test wurden die Prüftafeln nach Applikation der Lacke 2 Wochen bei Raumtemperatur gelagert, bevor die Prüfung durchgeführt wurde.

[0142] Die Kratzfestigkeit des Sol-Gel-Überzugs auf den Prüftafeln wurde mit Hilfe des in Fig. 2 auf Seite 28 des Artikels von P. Betz und A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), Seiten 27–37, beschriebenen BASF-Bürstentests, der allerdings bezüglich des verwendeten Gewichts (2000 g statt der dort genannten 280 g) abgewandelt wurde, folgendermaßen beurteilt: Bei dem Test wurde die Lackoberfläche mit einem Siebgewebe, welches mit einer Masse belastet wurde, geschädigt. Das Siebgewebe und die Lackoberfläche wurden mit einer Waschmittel-Lösung reichlich benetzt. Die Prüftafel wurde mittels eines Motorantriebs in Hubbewegungen unter dem Siebgewebe vor- und zurückgeschoben.

[0143] Der Prüfkörper war mit Nylon-Siebgewebe (Nr. 11, 31 µm Maschenweite, Tg 50°C) bespanntes Radiergummi (4,5 × 2,0 cm, breite Seite senkrecht zur Kratzrichtung). Das Auflagegewicht betrug 2000 g.

[0144] Vor jeder Prüfung wurde das Siebgewebe erneuert, dabei war die Laufrichtung der Gewebemaschen

parallel zur Kratzrichtung. Mit einer Pipette wurde ca. 1 ml einer frisch aufgerührten 0,25%igen Persil-Lösung vor dem Radiergummi aufgebracht. Die Umdrehungszahl des Motors wurde so eingestellt, daß in einer Zeit von 80 s 80 Doppelhübe ausgeführt wurden. Nach der Prüfung wurde die verbleibende Waschflüssigkeit mit kaltem Leitungswasser abgespült und die Prüftafel mit Druckluft trockengeblasen.

[0145] Durch die Schädigung sank der Glanz nach DIN 67530 auf 87,2. Nach zweistündiger Regenerierung bei 60°C war er wieder auf 89 angestiegen. Dies belegte zum einen die sehr gute Kratzfestigkeit der erfindungsgemäßen Klarlackierung und zum anderen ihr gutes Reflow-Verhalten.

[0146] Außerdem wurde die Kratzfestigkeit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML mit Hilfe des Sandtest bestimmt.

[0147] Hierzu wurden die Lackoberflächen mit Sand belastet (20g Quarz-Silbersand 1,5–2,0 mm). Der Sand wurde in einen Becher (Boden plan abgeschnitten) gegeben, der fest auf der Prüftafel befestigt wurde. Es wurden die gleichen Prüftafeln wie oben im Bürstentest beschrieben verwendet. Mittels eines Motorantriebes wurde die Tafel mit dem Becher und dem Sand in Schüttelbewegungen versetzt. Die Bewegung des losen Sandes verursachte dabei die Beschädigung der Lackoberfläche (100 Doppelhübe in 20 s). Nach der Sandbelastung wurde die Prüffläche vom Abrieb gereinigt, unter einem kalten Wasserstrahl vorsichtig abgewischt und anschließend mit Druckluft getrocknet. Gemessen wurde der Glanz nach DIN 67530 vor und nach Beschädigung.

[0148] Durch die Schädigung sank der Glanz auf 79,5. Nach zweistündiger Regenerierung bei 60 °C war er wieder auf 81,6 angestiegen. Dies belegte erneut zum einen die sehr gute Kratzfestigkeit der erfindungsgemäßen Klarlackierung und zum anderen ihr gutes Reflow-Verhalten.

[0149] Die Chemikalienbeständigkeit wurde nach BART bestimmt.

[0150] Der BART (BASF ACID RESISTANCE TEST) diente der Ermittlung der Beständigkeit von Lackoberflächen gegen Säuren, Laugen und Wassertropfen. Dabei wurde die Beschichtung auf einem Gradientenofen nach der Einbrennung weiteren Temperaturbelastungen ausgesetzt (30 min 40°C, 50°C, 60°C und 70°C). Zuvor wurden die Testsubstanzen (Schwefelsäure 1%-ig, 10%-ig, 36%-ig; schweflige Säure 5%-ig, Salzsäure 10%-ig, Natronlauge 5%-ig, VE (= vollentsalztes) Wasser- 1, 2, 3 bzw. 4 Tropfen) definiert mit einer Dosierpipette aufgebracht. Im Anschluß an die Einwirkung der Substanzen wurden diese unter fließendem Wasser entfernt und die Beschädigungen nach 24 h entsprechend einer vorgegebenen Skala visuell beurteilt:

Benotung	Aussehen
0	kein Defekt
1	leichte Markierung
2	Markierung/Vermattung/keine Erweichung
3	Markierung/Vermattung/Farbtönveränderung/Erweichung
4	Risse/beginnende Durchätzung
5	Klarlack entfernt

[0151] Es wurde jede einzelne Markierung (Spot) ausgewertet und das Ergebnis für jede Beschichtung in geeigneter Form (z.B. Notensummen für eine Temperatur) festgehalten.

[0152] Die Ergebnisse des Tests finden sich in der Tabelle.

Tabelle  
Die Säurebeständigkeit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML nach BART

Testsubstanz	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Schwefelsäure 1%ig	0	0	0	2
Schwefelsäure 10%ig	0	0	0	3
Schwefelsäure 36%ig	0	0,5	0,5	3
Salzsäure 10%ig	0	0	0	0
Schweflige Säure 5%ig	0	0	0	1
Natronlauge 5 %ig	0	0	0	0
VE-Wasser 1	0	0	0	0
VE-Wasser 2	0	0	0	0
VE-Wasser 3	0	0	0	0
VE-Wasser 4	0	0	0	0
Summe	0	0,5	0,5	9

[0153] Der BART untermauert die außerordentliche Säurebeständigkeit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML bzw. des erfindungsgemäßen Klarlacks.

#### Patentansprüche

1. Seitenständige und/oder endständige Carbamatgruppen enthaltendes Harz, herstellbar indem man ein mindestens eine Hydroxylgruppe enthaltendes Harz mit Phosgen zu einem mindestens eine Chlorformiatgruppe enthaltenden Harz umsetzt, wonach man dieses Harz mit Ammoniak, primären Aminen und/oder sekundären Aminen umsetzt.

2. Das Carbamatgruppen enthaltende Harz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als hydroxylgruppenhaltige Harze statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte

und/oder kammartig aufgebaute (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, insbesondere Poly(meth)acrylate und partiell verseifte Polyvinylester, oder Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze, insbesondere Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide, verwendet werden.

3. Das Carbamatgruppen enthaltende Harz nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylgruppen primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen sind.

4. Das Carbamatgruppen enthaltende Harz nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als primäre und sekundäre Amine solche der allgemeinen Formel I

NHRR<sup>1</sup> (I),

verwendet werden, worin die Variable R für ein Wasserstoffatom oder für einbindigen organischen Rest steht, der sich von den folgenden Verbindungen ableitet:

(i) Substituierte und unsubstituierte, kein oder mindestens ein Heteroatom in der Kette und/oder im Ring enthaltende, lineare oder verzweigte Alkane, Alkene, Cycloalkane, Cycloalkene, Alkylcycloalkane, Alkylcycloalkene, Alkenylcycloalkane oder Alkenylcycloalkene;

(ii) substituierte und unsubstituierte Aromaten oder Heteroaromaten; sowie

(iii) Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkylcycloalkyl-, Alkylcycloalkenyl-, Alkenylcycloalkyl- oder Alkenylcycloalkenylsubstituierte Aromaten oder Heteroaromaten, deren Substituenten substituiert oder unsubstituiert sind und kein oder mindestens ein Heteroatom in ihrer Kette und/oder ihrem Ring enthalten;

und worin die Variable R<sup>1</sup> die vorstehend angegebene Bedeutung hat, ausgenommen ein Wasserstoffatom; oder worin die Reste R, ausgenommen ein Wasserstoffatom, und R<sup>1</sup> cyclisch miteinander verknüpft sind.

5. Verfahren zur Herstellung seitenständiger und/oder endständiger Carbamatgruppen enthaltender Harze durch

(I) polymeranaloge Umsetzung Hydroxylgruppen enthaltender Harze mit Phosgen, wodurch Chlorformiatgruppen enthaltende Harze resultieren, und

(II) polymeranaloge Umsetzung der Chlorformiatgruppen enthaltenden Harze mit Ammoniak und/oder primären und/oder sekundären Aminen.

6. Das Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als hydroxylgruppenhaltige Harze statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, insbesondere Poly(meth)acrylate und partiell verseifte Polyvinylester, oder Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze, insbesondere Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide verwendet werden.

7. Das Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylgruppen primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen sind.

8. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als primäre und sekundäre Amine solche der allgemeinen Formel I

NHRR<sup>1</sup> (I),

verwendet werden, worin die Variable R für ein Wasserstoffatom oder für einbindigen organischen Rest steht, der sich von den folgenden Verbindungen ableitet:

(i) Substituierte und unsubstituierte, kein oder mindestens ein Heteroatom in der Kette und/oder im Ring enthaltende, lineare oder verzweigte Alkane, Alkene, Cycloalkane, Cycloalkene, Alkylcycloalkane, Alkylcycloalkene, Alkenylcycloalkane oder Alkenylcycloalkene;

(ii) substituierte und unsubstituierte Aromaten oder Heteroaromaten; sowie

(iii) Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkylcycloalkyl-, Alkylcycloalkenyl-, Alkenylcycloalkyl- oder Alkenylcycloalkenylsubstituierte Aromaten oder Heteroaromaten, deren Substituenten substituiert oder unsubstituiert sind und kein oder mindestens ein Heteroatom in ihrer Kette und/oder ihrem Ring enthalten;

und worin die Variable R<sup>1</sup> die vorstehend angenommene Bedeutung hat, ausgenommen ein Wasserstoffatom; oder worin die Reste R, ausgenommen ein Wasserstoffatom, und R<sup>1</sup> cyclisch miteinander verknüpft sind.

9. Die Verwendung der Carbamatgruppen enthaltenden Harze gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder

der gemäß dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8 hergestellten Carbamatgruppen enthaltenden Harze für die Herstellung von Formmassen, Klebstoffen und Beschichtungsstoffen, insbesondere Lacken.

10. Formmassen, Klebstoffe und Beschichtungsstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Carbamatgruppen enthaltendes Harze gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder mindestens einen gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8 hergestelltes Carbamatgruppen enthaltendes Harze enthalten.

11. Verwendung der Formmassen, Klebstoffe und Beschichtungsstoffe gemäß Anspruch 10, für die Herstellung von Formteilen, Folien, Fasern, Klebschichten und dekorativen und/oder schützenden Beschichtungen, insbesondere Lackierungen.

12. Formteile, Folien und Fasern, herstellbar aus Formmassen gemäß Anspruchs 10.

13. Klebschichten, herstellbar aus Klebstoffen gemäß Anspruch 10.

14. Beschichtungen, insbesondere Lackierungen, herstellbar aus Beschichtungsstoffen, insbesondere Lacken, gemäß Anspruch 10.

15. Substrate, welche mindestens eine Klebschicht gemäß Anspruch 13 und/oder mindestens eine Beschichtung, insbesondere Lackierung, gemäß Anspruch 14 aufweisen.

16. Substrate nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Formteile, Folien und Fasern gemäß Anspruch 12, Kraftfahrzeugkarosserien, industrielle Bauteile, inklusive elektrotechnische Bauteile, Coils und Emballagen, oder Möbel handelt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen